

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-237392

(43)Date of publication of application : 17.09.1993

(51)Int.Cl.

B01J 31/12
C07D301/12
C07D303/02
// C07B 61/00

(21)Application number : 04-072175

(71)Applicant : TOSOH CORP

(22)Date of filing : 24.02.1992

(72)Inventor : TESHIGAHARA SATOSHI
KANO YOSHIKI

(54) OXIDIZATION CATALYST AND EPOXIDATION METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To epoxidize olefins in high selectivity and high conversion ratio by using hydrogen peroxide as an oxidization agent and using a compd. consisting of tungstic acid, phosphoric acid and cation of onium salt as a catalyst in the presence of a water-insoluble solvent.

CONSTITUTION: A catalyst expressed by formula Q9PW9O34 is used for oxidization reaction using hydrogen peroxide as an oxidization agent. In formula, Q is cation species expressed by R1R2R3R4M+ wherein R1-R4 are independently alkyl groups of 1-30 carbon number and one of them may be H, and further, R1-R4 may form a ring with adjacent groups. M is N or P. This catalyst is used for epoxidation of olefins by using hydrogen peroxide as an oxidization agent in the presence of a water-insoluble solvent (e.g. benzene).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-237392

(43) 公開日 平成5年(1993)9月17日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 31/12		Z 7821-4G		
C 0 7 D 301/12				
303/02				
// C 0 7 B 61/00	3 0 0			

審査請求 未請求 請求項の数3 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平4-72175

(22) 出願日 平成4年(1992)2月24日

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72) 発明者 勅使川原 聡志

三重県四日市市羽津中1丁目6-17

(72) 発明者 加納 芳明

三重県四日市市みゆきヶ丘二丁目1504-67

(54) 【発明の名称】 酸化触媒およびエゴキシ化法

(57) 【要約】

【目的】 酸化剤として過酸化水素を用いる酸化反応における高性能を示す触媒を提供する。

【構成】 酸化剤として過酸化水素を用いて、水不溶性溶媒の存在下、触媒としてタングステン酸及び磷酸並びにオニウム塩の陽イオンから構成される化合物を用いてオレフィン類をエゴキシ化する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】過酸化水素を酸化剤として、酸化反応する際に用いる下記一般式 (I)

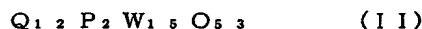


(式中、Qは一般式 (A))



で示されるカチオン種であり、式 (A) 中の $R_1 \sim R_4$ は各々独立して炭素数1~30のアルキル基を示し、その一つが酸素原子であってもよく、更に、 $R_1 \sim R_4$ はそれぞれ隣接する基と環を形成してもよい。Mは窒素または10 磷原子である。) で示される触媒。

【請求項2】過酸化水素を酸化剤として、酸化反応する際に用いる下記一般式 (II)



(式中、Qは前記と同じ) で示される触媒。

【請求項3】酸化剤として過酸化水素水を用い、水不溶性溶媒の存在下、オレフィン類のエポキシ化反応を行う際に、請求項1又は2に記載の触媒を用いることを特徴とするオレフィン類のエポキシ化法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、タングステン及び燐ならびにオニウムの陽イオン基を基材とした化合物に関するものである。

【0002】本発明で得られる化合物は、過酸化水素を酸化剤として用いる酸化反応の触媒として優れた性能を示す有用な化合物である。

【0003】具体的用途としては、オレフィン類のエポキシ化反応、ケトンおよびオレフィン類の酸化開裂反応、アルコール及びアルデヒド類の対応するアルデヒド並びにカルボン酸への酸化反応、 α 、 ω -ジオール類のラクトン化反応、脂肪族および芳香族炭化水素のヒドロキシル化反応等における過酸化水素酸化用の触媒としての用途が挙げられる。

【0004】

【従来の技術】例えば、特開昭57-156475号公報には、特定元素の誘導体と相間移動触媒を併用する酸化方法が記載されている。しかし、この方法は大量の過剰のオレフィンを反応に供して実施するため、効率的でなく、比較的高濃度の過酸化水素(50%)を使用している10ので取り扱いが困難である。

【0005】また、特開昭62-234550号公報にはタングステンのヘテロポリ酸の4級アンモニウム塩を触媒として用いる酸化方法が開示されている。この方法では、反応を十分に進行させるには多量の触媒が必要であるうえに、触媒調製に煩雑な操作が必要である。

【0006】リン酸誘導体、タングステン誘導体、オニウム塩の3成分からなる触媒を用いる相間移動触媒反応条件下での酸化反応としては、例えばJ. Org. Chem 483831 (1983) に、タングステン酸塩と 50

リン酸塩を過酸化水素中で酸性条件下で縮合させた後、エポキシ化反応が行われている。その際、タングステン酸塩に対して、過剰量のリン酸塩が添加されている。

【0007】J. Org. Chem. 53. 1533 (1988)、特開昭59-108793号公報等には、ベルオキソタングステン酸とリン酸から得られた縮合体のオニウム塩を調製し、触媒として使用している。しかし反応を十分に進行させるには、多量の触媒が必要であるうえに触媒の調製には、煩雑な操作が必要である。

【0008】

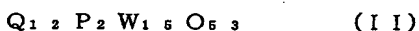
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、酸化剤として過酸化水素を用いる酸化反応における高性能を示す触媒を提供することにある。

【0009】

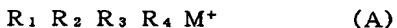
【課題を解決するための手段】本発明は、過酸化水素を酸化剤として用いる酸化反応において、高性能を示す下記一般式 (I)



20 で示される触媒および下記一般式 (II)



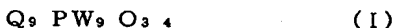
(式中、Qは一般式 (A))



但し、式 (A) 中の $R_1 \sim R_4$ は各々独立して炭素数1~30のアルキル基を示し、その一つが酸素原子であってもよく、更に、 $R_1 \sim R_4$ はそれぞれ隣接する基と環を形成してもよい。Mは窒素または燐原子である。) で示される触媒に関する。

【0010】以下に本発明についての詳細を説明する。

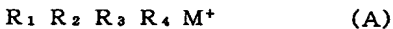
【0011】本発明の触媒は、タングステン酸及び燐酸並びにオニウム塩の陽イオンから構成される化合物である。より具体的に示せば、一般式 (I)



で表わされる化合物および一般式 (II)



(式中、Qは一般式 (A))



但し、式 (A) 中の $R_1 \sim R_4$ は各々独立して炭素数1~30のアルキル基を示し、その一つが酸素原子であってもよく、更に、 $R_1 \sim R_4$ はそれぞれ隣接する基と環を形成してもよい。Mは窒素または燐原子である。) で示される化合物である。

【0012】一般式 (I) 及び (II) で表される化合物の製造方法は、特に限定されるものではないが、例えば下記の方法により製造が可能である。

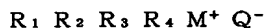
【0013】一般式 (I) で表される化合物は、タングステン酸ナトリウムと燐酸との反応により得ることができる。具体的にはタングステン酸ナトリウム・2水和物と燐酸をモル比でタングステン原子：燐原子が9：1になるように仕込んだ水溶液をつくり、室温で1時間攪は

3

んし、その後希塩酸をゆっくり加えてpHを7に調整し、更に2時間攪はんすることにより生成する白色沈澱物を回収し、飽和食塩水及びエタノールで洗浄した後、減圧乾燥することにより、 $\text{Na}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ が得られる。次に得られた $\text{Na}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を純水に溶解または懸濁させ、ここにオニウム塩を加えて、40℃で2時間攪はんし、ジクロロメタンを用いて室温で抽出を行い、純水で洗浄した後、溶媒を除去することにより白色または淡黄色の固体として一般式(I)で表される化合物が得られる。

【0014】一般式(I I)で表される化合物の製造においては、18-タングスト-2-リン酸($\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} \cdot n\text{H}_2\text{O}$)が原則として使用でき、これを塩化ナトリウムを用いて、水溶液中でカチオン交換を行い、18-タングスト-2-リン酸ナトリウム塩を回収する。18-タングストリン酸ナトリウム塩の水溶液をつくり、攪はんしながら1mol/lの炭酸ナトリウム水溶液をゆっくりと加え、pHを9にする。pHを9に維持しながら2時間攪はんする。生成した白色沈澱物を回収し、飽和食塩水およびエタノールで洗浄した後、減圧乾燥することにより、 $\text{Na}_{12}\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{63} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ が得られる。以下は、上記手法と同様にオニウム塩とのカチオン交換を行うことにより、白色または淡黄色固体として、一般式(I I)で表される化合物が得られる。

【0015】上記方法において使用されるオニウム塩は、一般式



(式中 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ は、各々独立して炭素数1~30のアルキル基を示し、その一つが水素原子であってもよく、更に、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ はそれぞれ隣接する基と環を形成してもよい。Mは窒素または燐原子であり、 Q^- は Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等のハロゲンイオン、 OH^- 、 HSO_4^- 等の無機アニオンである。)で表される4級アンモニウム塩または4級ホスホニウム塩である。

【0016】4級アンモニウム塩の具体例としては、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラ-n-プロピルアンモニウムクロライド、テトラ-n-ブチルアンモニウムクロライド、テトラ-n-ペンチルアンモニウムクロライド、テトラ-n-ヘキシルアンモニウムクロライド、トリオクチルエチルアンモニウムクロライド、テトラドデシルアンモニウムクロライド、セチルピリジニウムクロライド、エチルピコリニウムクロライド、n-ブチルピコリニウムクロライド、エチルイミダゾリウムクロライド等を挙げることができる。

【0017】オニウム塩の使用量は、化学量論量より若干過剰量であることが、回収効率及び生成物の精製の容易さの面から好ましい。

【0018】本発明の化合物は、過酸化水素水を酸化剤として使用する酸化反応において高性能を示す触媒とな

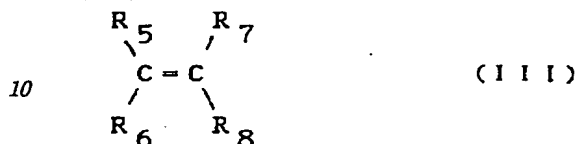
4

る。よって、オレフィン類のエポキシ化反応における触媒として使用することができる。

【0019】本発明の化合物を触媒として使用するエポキシ化反応に於いて使用されるオレフィン類は、一般式(I I I)

【0020】

【化1】



(式中、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 は、エポキシ化反応において不活性な官能基に置換され、それぞれ水素原子または炭素数20までの炭素原子を有するアルキル及びアルケニル、任意に分岐形状にあるシクロアルキル、シクロアルケニル、アリーリ、アルキルアリーリ、アルケニルアリーリを表す。更に、 $\text{R}_5 \sim \text{R}_8$ は、それぞれ隣接する基と環を形成してもよい。)で表される。 $\text{R}_5 \sim \text{R}_8$ で表される基の具体例としては、水素原子、ヒドロキシ、ハロゲン、ニトロ、アルコキシ、カルボニル、カルボン酸、エステル、ニトリル等の基を挙げることができる。

【0021】一般式(I V)で表されるオレフィン類の具体例としては、アルケン類として、エチレン、プロピレン、ブテン類、ブタジエン、ペンテン類、1-ヘキセン、3-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、ジソブチレン、1-ノネン、リモネン、ピネン、ミルセン、1-ウンデセン、1-ペンタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、プロピレンの3量体および4量体等が挙げられる。ポリエン類として鎖状テルペン類、ポリブタジエンが挙げられる。芳香族オレフィン性炭化水素としてはスチレン、メチルスチレン、ジビニルベンゼン、インデン、スチルベン等が挙げられる。また、脂環式オレフィン性炭化水素類としてシクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロオクタジエン、シクロデセン、シクロドデカトリエン、ジシクロペンタジエン、メチレンシクロプロパン、メチレンシクロペンタン、メチレンシクロヘキサン、ビニルシクロヘキサンが挙げられる。置換型オレフィン性炭化水素類として、メチルアリルケトン等のオレフィンケトン類、塩化アリル、臭化アリル、塩化クロチル、塩化メタリル、ジクロロブテン類等のハロゲン化オレフィン類、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等のオレフィンカルボン酸類、アリルアルコール等のオレフィンアルコール類、アリルアセテート、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、ジアリルマレート、ジアリルフタレート等のオレフィンエステル類が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0022】上記エポキシ化反応における反応温度及び

圧力は、オレフィンの反応性、物理的及び化学的性状、または過酸化水素の安定性によって決定される。反応温度は過酸化水素の自己分解速度が低く抑えられる温度範囲であれば良く、例えば0～100℃とすることが出来る。

【0023】また、反応は常圧でもオートクレーブ中で過圧下で行ってもよく、反応時間は、0.5～24時間とすることが出来る。

【0024】触媒の使用量は、オレフィン1molに対して0.0001～0.5molの範囲とすることが好ましい。

【0025】反応に使用される過酸化水素水は、市販され入手容易なものをそのまま用いることができる。その濃度は、例えば10～60%とすることが出来る。過酸化水素水の使用量は、オレフィン1molに対して、0.5～3molの範囲が好ましく、1.0～1.5molとすることが特に好ましい。

【0026】水不溶性溶媒としては、芳香族炭化水素、エステル化合物、ハロゲン化炭化水素等が挙げられる。芳香族炭化水素としてはベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、メシチレン等、エステル化合物としては酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸イソブチル等、ハロゲン化炭化水素としてはモノクロロメタン、ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、モノプロモベンゼン等が挙げられる。溶媒の使用量は、脂環式オレフィン類1gあたり、1～20mlとすることが好ましい。

【0027】反応の操作条件は、水相と水不溶性有機相の二相系中において行うことが好ましい。有機相はオレフィン及び水不溶性溶媒から構成され、水相は過酸化水素を含有する。具体的には、

①触媒及びオレフィン類を溶解した水不溶性溶媒に、過酸化水素水を導入してエポキシ化反応を行う方法あるいは、

②触媒と過酸化水素水を混合した系に水不溶性溶媒を加え、オレフィン類を導入してエポキシ化反応を行う方法等を挙げることができる。

【0028】尚、②の操作方法において、触媒と過酸化水素水を混合する際に、例えば40～80℃の温度範囲で加熱処理を行うことが好ましい。

【0029】反応終了後は、有機相を分離し、更に水相中の有機成分の抽出を行った後、亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム等の水溶液で洗浄することにより、残留過酸化物を分解し、アルカリ水溶液での中和処理、純水での洗浄を行うことが好ましい。次に溶媒減圧除去したのち、n-ヘキサン、n-ヘプタン等の炭化水素中に投入することにより、触媒および副生ポリマーを析出させ、ろ過により除去することができる。ろ液の濃縮により脂環式エポキシ誘導体の粗製品を回収すること

ができる。

【0030】更に必要であれば、蒸留により高純度の製品を回収することができる。その際、可能なかぎり短時間で蒸留を行うことが好ましく、薄膜蒸留、フラッシュ蒸留等を用いることができる。このとき、重合禁止剤を添加することが好ましい。

【0031】尚、原料および製品は重合性が高いため、エポキシ化反応中および後処理、蒸留工程において重合禁止剤を使用してもよい。但しエポキシ化反応中に重合禁止剤を添加する場合、触媒活性の低下を招くため、原料誘導体に対して500ppm以下であることが好ましい。

【0032】重合禁止剤としては、ハイドロキノン、ナフトール、t-ブチルハイドロキノン、t-ブチルカテコール等のアルコール系安定剤を例示できる。

【0033】

【実施例】以下に実施例を示し本発明の効果を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0034】実施例1

攪はん装置、温度計を付した200mlの三口フラスコを用い、 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (36g, 120mmol) を純水100mlに溶解させた後、85重量%の H_3PO_4 水溶液 (1.54g, 13.4mmol) を加えた。25℃で30分間攪はんした。ここへ、12N塩酸をゆっくり加え、水溶液のpHを7.1にした。その際に生じた白色沈澱をろ過することにより回収した。冷水で数回洗浄後、40℃で減圧乾燥させることにより、 $\text{Na}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n < 10$) を得た。回収された白色固体の乾燥後の重量は17gであった。 $\text{Na}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (5g) を純水50mlに加えて懸濁させ、トリオクチルモノメチルアンモニウムクロライド (8.5g) を加え、40℃で3時間攪はんした後、室温まで冷却した。ジクロロメタン50mlを加え、激しく攪はんした。静置して二相に分離させた後、ジクロロメタン相を分液した。分液した有機相は純水で洗浄した後、ろ過を行い、回収したろ液をロータリーエバポレーターにより溶媒の除去を行った。得られた化合物の元素分析結果は、C=48.56、H=8.55、N=2.20、P=0.41、W=29.71であった。

【0035】また、塩化メチレン溶液中での ^1H -NMR測定結果 δ -10.30 (H_3PO_4 基準) にピークが1本検出されたのみであった。また、IRスペクトルを図1に示す。その結果、得られた化合物は $[(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{CH}_3\text{N}]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ と同定された。

【0036】冷却器、攪拌装置、温度計を付した200mlの三口フラスコに31%過酸化水素水12.0g (H_2O_2 換算で110.4mmol) 及び上記で得られた化合物 $[(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{CH}_3\text{N}]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

7

3.4を0.25g導入し、40℃まで加熱した。ヒドロキシジシクロペンタジエン13.6g(DCPD-OH, 92mmol)をクロロホルム100mlに溶解させた液を滴下し、滴下終了後、更に5時間反応させた。

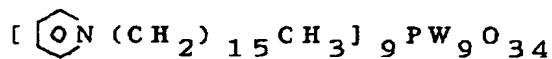
【0037】反応終了後、反応液から有機相を分液し、水相をジエチルエーテルで抽出操作を行ない、これを有機相に加えた。10重量%のチオ硫酸ナトリウム水溶液、5重量%炭酸水素ナトリウム水溶液および純水で洗浄した後、ロータリーエバポレーターで低沸点成分を除去し、生成物を回収した。転化率及び選択率は、反応液のGC分析により求め、その結果を表1に示した。

【0038】実施例2

トリオクチルメチルアンモニウムクロライドの代わりに、セチルピリジニウムクロライドを使用し、水溶液中で沈殿した白色固体である、

【0039】

【化2】



を回収し、これを触媒として使用したこと以外は実施例1と同様の方法により行なった。その結果を表1に示した。

【0040】実施例3

K₂P₂W₁₈O₆₂ (15g)を純水50mlに溶解し、NaClO₄ (20g)を加え、室温で2時間攪はんした。水溶液をろ過することにより不溶成分を除去した後、1MのNa₂CO₃水溶液を加え水溶液のpHを9にし、これを維持したまま1時間攪はんした。生成した白色沈殿をろ過により回収し、飽和食塩水およびエタノールで洗浄し、40℃で減圧乾燥した。得られた白色固体の重量は、11gであった。このようにして得られたNa₁₂P₂W₁₈O₆₂・nH₂O (5g)を50mlの純粋に懸濁させ、トリオクチルメチルアンモニウムクロライド (7.0g)をこれに加えて、40℃で2時間攪はんした。室温まで冷却した後、ジクロロメタン50mlを加えて激しく攪はんした。静置して二相に分離させた後、ジクロロメタン相を分液した。分液相を純水で洗浄した後、ろ過を行い、回収したろ液からロータリーエバポレーターにより、溶媒を除去することによって、淡黄色の固体を回収した。得られた化合物の元素分析結果はC=44.31、H=8.04、N=2.11、P=0.67、W=34.32であった。得られた

8

化合物のIRスペクトルを図2に示す。その結果、得られた化合物は[(C₈H₁₇)₃CH₃N]₁₂P₂W₁₈O₆₂と同定された。

【0041】触媒として上記で得られた化合物を使用したこと以外は実施例1と同様の方法により行なった。その結果を表1に示した。

【0042】実施例4

オレフィンとして、スチレン10.4g (100mmol)を使用し、反応温度60℃で10時間反応させたこと以外は、実施例1と同様の方法によりおこなった。その結果を表1に示した。

【0043】実施例5

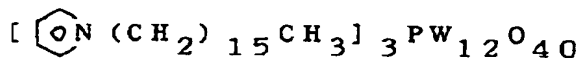
触媒として実施例3で得られた化合物を使用したこと以外は、実施例4と同様の方法によりおこなった。その結果を表1に示した。

【0044】比較例1

触媒として、

【0045】

【化3】



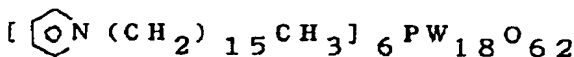
を使用したこと以外は、実施例1と同様の方法によりおこなった。その結果を表1に示した。

【0046】比較例2

触媒として、

【0047】

【化4】



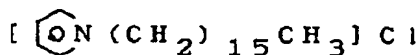
を使用したこと以外は、実施例1と同様の方法によりおこなった。その結果を表1に示した。

【0048】比較例3

触媒として、

【0049】

【化5】



0.05gとH₃PW₁₂O₄₀ 0.1gを使用したこと以外は、実施例4と同様の方法によりおこなった。その結果を表1に示した。

【0050】

【表1】

例	触 媒	オレフィン	転化率 /mol%	エポキシド 選択率/mol%
実施例1	$[(C_8H_{17})_3CH_3N]_9PW_9O_{34}$	DCPD-OH	96	98
実施例2	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3]_9PW_9O_{34}$	DCPD-OH	95	97
実施例3	$[(C_8H_{17})_3CH_3N]_{12}P_2W_{15}O_{53}$	DCPD-OH	91	98
実施例4	$[(C_8H_{17})_3CH_3N]_9PW_9O_{34}$	スチレン	65	26
実施例5	$[(C_8H_{17})_3CH_3N]_{12}P_2W_{15}O_{53}$	スチレン	58	29
比較例1	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3]_3PW_{12}O_{40}$	DCPD-OH	痕跡量	—
比較例2	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3]_6P_2W_{18}O_{62}$	DCPD-OH	痕跡量	—
比較例3	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3]Cl/H_3PW_{12}O_{40}$	スチレン	75	2

【0051】

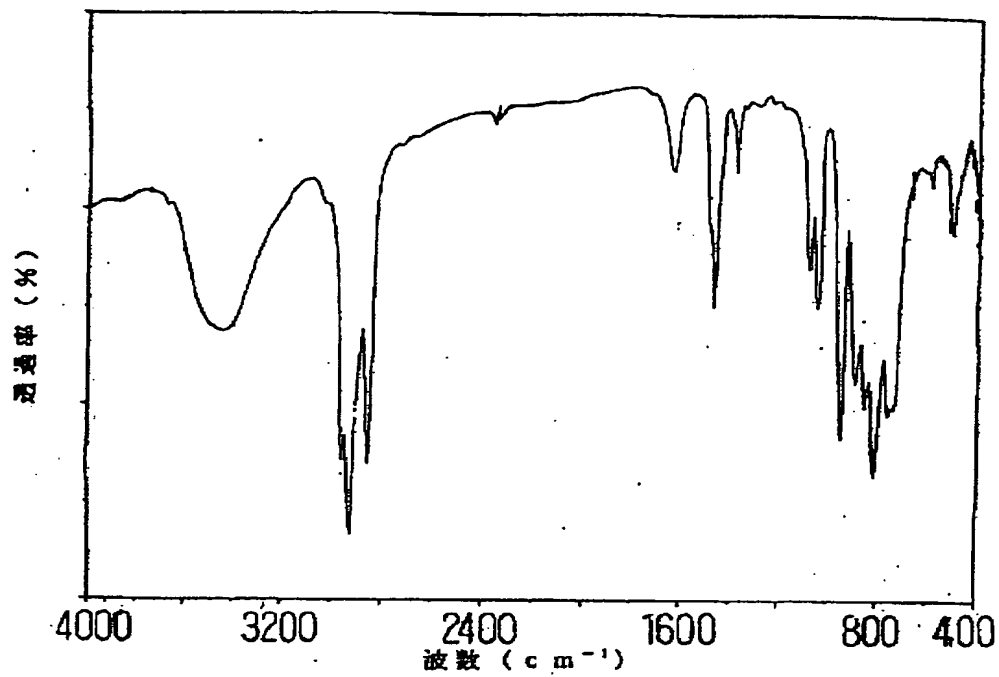
【発明の効果】本発明によれば、高選択率かつ高転化率でオレフィン類をエポキシ化することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1において得られた化合物のIRスペクトルを示す図である。

【図2】本発明の実施例3において得られた化合物のIRスペクトルを示す図である。

【図1】



【図2】

